

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-080211

(43)Date of publication of application : 19.03.2002

(51)Int.Cl.

C01B 31/02

B01J 35/02

B01J 37/34

B28B 3/00

(21)Application number : 2000-267884

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 05.09.2000

(72)Inventor : KONAKAHARA KAORU

DEN TORU

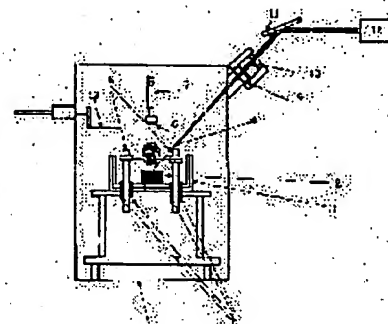
IWASAKI TATSUYA

## (54) METHOD OF MAKING CARBON NANOTUBE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of making carbon nanotube capable of controlling a carbon nanotube diameter and increasing yield at relatively low generating temperature.

**SOLUTION:** A catalytic ultra-fine particle is fed to a catalyst heating mechanism with resistance heating. Laser is irradiated to the target 2 which involves carbon and makes ablation at the target.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2002-80211

(P 2002-80211 A)

(43) 公開日 平成14年3月19日 (2002. 3. 19)

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F 1

テーマコード (参考)

C 0 1 B 31/02

1 0 1

C 0 1 B 31/02

F 4G046

B 0 1 J 35/02

B 0 1 J 35/02

H 4G054

37/34

37/34

4G069

B 2 8 B 3/00

B 2 8 B 3/00

審査請求 未請求 請求項の数 5

OL

(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-267884 (P2000-267884)

(22) 出願日 平成12年9月5日 (2000. 9. 5)

(71) 出願人 000001007

キャノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 小中原 馨

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内

(72) 発明者 田 透

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敏介 (外1名)

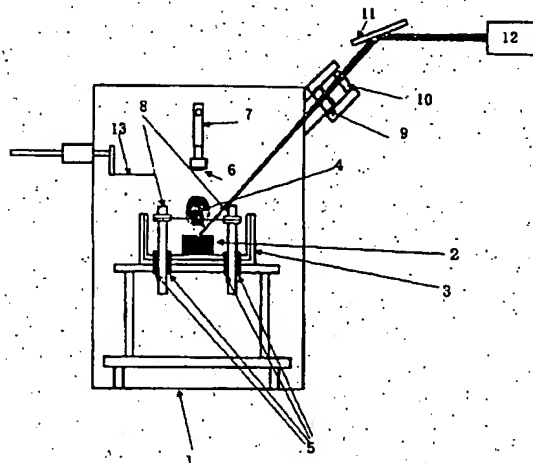
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 カーボンナノチューブ径の制御を可能にすると共に、比較的低い生成温度で収量の増加を可能にするカーボンナノチューブの製造方法を提供することにある。

【解決手段】 抵抗加熱による触媒加熱機構により触媒超微粒子を供給し、且つカーボンを含有するターゲット2にレーザーを照射して該ターゲットをアブレーションさせる工程を有することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 レーザーアブレーションによるカーボンナノチューブの製造方法において、抵抗加熱による触媒加熱機構により触媒超微粒子を供給し、且つカーボンを含有するターゲットにレーザーを照射して該ターゲットをアブレーションさせる工程を有することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項2】 触媒加熱機構が金属触媒を含有した抵抗加熱体であることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項3】 金属触媒が単体金属であることを特徴とする請求項2に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項4】 金属触媒が2種類以上の単体金属であることを特徴とする請求項3に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項5】 金属触媒が2種類以上の金属から成る合金であることを特徴とする請求項2に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンナノチューブ及びカーボンナノチューブを含む複合ナノ構造体の製造方法及びそれらのナノ構造体に関するものである。特に本発明のナノ構造体は電子源、ナノデバイス等のエレクトロニクス分野に適用可能である。

## 【0002】

【従来の技術】カーボンナノチューブとは単層〜数十層のグラファイトを巻いた円筒状の構造を有するフラーレンのことであり、1991年にNECの飯島澄男により発見された新しい炭素材料である(Nature 354 (1991) 56)。

【0003】カーボンナノチューブは熱的にも化学的にも安定で、機械的強度も市販されている炭素繊維より三桁程度も上回っている。さらに、ナノチューブはグラファイト螺旋構造の違いにより導電体が半導体になるという特徴を有するので、例えば同心円筒の金属チューブと半導体チューブを組み合わせる等して電子デバイス等への応用が期待されている。

【0004】炭素棒電極を用いてアルゴン $1.3 \times 10^{-4}$  Pa (100 Torr) の雰囲気中で直流アーク放電を行なう初期の方法ではカーボンナノチューブが低効率でしか得られなかったが、その後T. W. Ebbesenらがカーボンナノチューブを大量に生成するアーク放電法の条件を見いだした。この製法とはすなわち、陰極に直径9mm、陽極に直径6mmの炭素棒を用いて1mm離して対向させた状態で約18V、100Aのアーク放電させる方法である。この時、ヘリウム雰囲気ガス圧 $6.7 \times 10^{-4}$  Pa (500 Torr) において生成物中のカーボンナノチューブの収量が75%に達すると報

告された。

【0005】最近、R. Smalleyらのグループは、触媒金属としてCo-Ni合金(Co:Ni=0.6:0.6 atomic%)を混入したカーボンターゲットを用いて、電気炉に差し込んだ石英管内でレーザーアブレーションを行なった。彼らはこのレーザーアブレーション法によりローブ状単層チューブを高効率で生成することができたと報告している(Chemical Physics Letters 243 (1995) 49)。

【0006】さらに、前記したR. Smalleyらのレーザーアブレーション法の制御できなかったカーボンナノチューブ径を制御できるように工夫されたレーザーアブレーション法も提供されてきた(特開平10-273308号公報)。この方法は、非照射部のカーボンロッドの雰囲気温度又はカーボンロッド中の金属触媒種とカーボンナノチューブ径との相関関係に基づいて、雰囲気温度又は金属触媒種を変えることによりカーボンナノチューブ径を制御できる。

## 20 【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記のアーク放電においては、炭素棒電極に流す電流が大きいと、炭素棒が高温になる。炭素棒に埋めてあった少量の触媒金属は炭素に比べ蒸気圧が高いため、優先的に蒸発されてしまい、再現良く十分なカーボンナノチューブ生成率を得る事は難しい。また、放電を行なうたびに炭素棒が蒸発されていくため、炭素棒間の距離が離れていく。その距離を一定にするように設定しない限りでは、カーボンナノチューブ成長に影響が生じる。また、Si等の基体も高温になっている炭素棒につけられないため、該基体上でカーボンナノチューブを成長させることができない。

【0008】次に上記の二つのレーザーアブレーション法においては、少量の金属触媒を混入したカーボンターゲットを作製しなくてはカーボンナノチューブの合成が困難である。しかも石英管の電気炉に差し込んだ部分の空間は1000〜1300℃程度に設定しなくてはならない。

【0009】また、石英管を差し込んだ電気炉の加熱する空間の大きさを生かしてカーボンナノチューブの生成率を上げるのが長所だが、金属超微粒子の粒径、粒子量の制御性は優れていない。少量の金属触媒を混入したカーボンターゲットにレーザーを照射してもブルーム空間で金属微粒子が生じるが、アブレーション時にメタルが残留して表面組成が均一でなくなる故に超微粒子の粒径均一性や生成率が不安定となり易い。また、カーボンターゲット中の金属触媒種を変えることによりカーボンナノチューブ径等を制御できるが、その制御性が不安定である。ここでブルームとはアブレーションされたターゲット材料の分子、原子等が励起されプラズマ状態になる発光体を意味する。

【0010】本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、カーボンナノチューブ径の制御を可能にすると共に、比較的低い生成温度で収量の増加を可能にするカーボンナノチューブの製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成すべく成された本発明の構成は、以下の通りである。

【0012】すなわち、本発明は、レーザーアブレーションによるカーボンナノチューブの製造方法において、抵抗加熱による触媒加熱機構により触媒超微粒子を供給し、且つカーボンを含むターゲットにレーザーを照射して該ターゲットをアブレーションさせる工程を有することを特徴とする。

【0013】本発明のカーボンナノチューブの製造方法は、さらなる特徴として、「触媒加熱機構が金属触媒を含有した抵抗加熱体であること」、「金属触媒が単体金属であること」、「金属触媒が2種類以上の単体金属であること」、「金属触媒が2種類以上の金属から成る合金であること」、を含む。

【0014】前述のように、少量の金属触媒入りのターゲットを用いる従来のレーザーアブレーション法は金属触媒超微粒子の生成率が不安定なため、金属超微粒子の粒径、微粒子量の制御性が悪い。一方、本発明によれば、抵抗加熱による触媒加熱機構により金属触媒を加熱し、レーザー光を照射したカーボンターゲットから生じるブルーム空間に触媒超微粒子を供給する方式であるので、その微粒子量、粒径を制御することが可能である。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明における抵抗加熱による触媒加熱機構では、抵抗加熱により加熱抵抗体又は被加熱体から触媒を蒸発させ超微粒子に凝縮させるので、この現象を利用して凝縮される超微粒子の粒径と粒子数を制御できる。ここでいう加熱抵抗体、被加熱体とはそれぞれ例えば金属触媒を含有するフィラメント、加熱抵抗体を巻き付けた坩堝の中に入れた金属触媒である。

【0016】本発明は、前記したように抵抗加熱による触媒加熱機構からの触媒超微粒子の供給と、カーボンターゲットのレーザーアブレーションを別系統で行なうものであるため、純粋なカーボンターゲットでもナノチューブの製造が可能である。また、ブルームは一瞬に数千Kにも達するといわれるが、触媒加熱機構とカーボンターゲットとを適切な位置関係に配置して、触媒加熱機構の抵抗加熱によってブルーム空間が局所加熱されるようにし、この局所加熱されたブルーム空間に金属超微粒子を浮遊させれば、カーボンナノチューブがその超微粒子から生成しやすくなる。これにより基体温度やブルーム空間温度を1200℃以下に設定してもカーボンナノチューブの生成が可能となり、基体やターゲットを高温にしなくても済む。

【0017】本発明の一例として、二本の金属触媒フィ

ラメント(例: Fe、Co、Ni)を並列に接続した加熱抵抗器を用いて、その二本のフィラメント間の空間にブルームが生じるように設定することも可能である。図1に本発明のカーボンナノチューブ製造方法を用いた装置の概略図を示す。

【0018】図1に示す装置は、反応容器1、外部のYAGレーザー12及びミラー11と集光レンズ10の光学系から構成されている。レーザー波長はYAGの第二高調波である532nmである。レーザー光は図の右上部の石英窓9から入射され、反応容器1内に配置してある三重構造下部輻射板3内のカーボンターゲット2に照射される。さらに輻射板3内に抵抗加熱機構を配置し、ブルーム周辺だけ高温加熱状態にできるよう設計してある。その抵抗加熱機構とは、図1に示すように二本の電極棒8を用い、二本の金属触媒フィラメント4を並列に接続している。ただし、電極棒8と輻射板3は電気的絶縁体5により絶縁されている。

【0019】また、ブルーム空間温度を目的温度に上げる間に基体ホルダー7に装着された基体6も加熱され、金属触媒フィラメント4からの金属触媒超微粒子が基体6上に付着してしまう。そこで、基体6に熱を与えず、且つ金属触媒フィラメント4からの金属触媒超微粒子が付着しないように、基板ホルダー7と金属触媒フィラメント4との間にシャッター13を設置してある。

【0020】ターゲット2は金属触媒フィラメント4の真下に設置されているが、それはターゲット2から生じるブルーム空間に二本の金属触媒フィラメント4の抵抗加熱により生じる金属触媒超微粒子が入るようにするためである。

【0021】前記したように少量の金属触媒を混入したカーボンターゲットを用いる従来の物理的製造法と違って、本発明では抵抗加熱のような超微粒子製造法を用いて超微粒子の量、粒径を制御することができるため、カーボンナノチューブの収量、径を制御することができる。

【0022】レーザーアブレーションと同時に抵抗加熱によって金属触媒超微粒子を作製しながらカーボンナノチューブを作製する手段として、例えば金属触媒フィラメント式、加熱抵抗体付き坩堝式等の方法がある。

【0023】金属触媒フィラメント式で単体金属触媒からナノチューブを生成させる手段としては、二本の同じ種類の金属触媒フィラメントを取り付けてブルーム空間を加熱すると同時に金属を蒸発させる方法がある。また、他に金属触媒ワイヤーをコイル状に形成してブルーム空間加熱を行ない同時に金属超微粒子を浮遊させる方法等がある。

【0024】さらに2種の金属触媒を用いる場合は、ある種類の金属ワイヤーを一本のフィラメントに用い、違う種類の金属ワイヤーをもう一本のフィラメントに用いることができる。また、2種以上の金属から成る合金の

フィラメントを用いることもできる（例：Fe-Co、Fe-Ni、Co-Ni 合金）。また、前記したコイル式加熱抵抗体を用いる時は一本のある種の金属ワイヤーともう一本の違う種の金属ワイヤーを交互に絡ませてコイルに形成することもできる。

【0025】次に加熱抵抗体付き坩堝式であるが、これは高融点を有するタングステンワイヤーを坩堝に巻き付けた状態で、その坩堝の中に入れた金属触媒を抵抗加熱により溶かして金属触媒を凝縮させ超微粒子を製造する手段である。

【0026】このように本発明においては、触媒の含有率が違うターゲットを作製する代わりに、抵抗加熱体（金属触媒を含有するフィラメント等）又は被加熱体（抵抗加熱体を巻き付けた坩堝の中に入れた金属触媒等）の金属触媒種類を変えたり、加熱具合により、金属触媒超微粒子の粒径を制御したり、合金超微粒子を製造することが可能である。

【0027】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0028】（実施例1）図1に概略的に示した装置を用いてカーボンナノチューブを製造した。レーザーは波長532nm、パルス周波数は10Hz、エネルギーは1パルス500mJである。レーザーエネルギー密度の制御は集光レンズの焦点距離を変えてアブレーション面積を変えることにより行った。ブルーム空間温度は600℃～1000℃に設定した。また基体はSiウェハーやTEM用グリッドを用いた。ターゲットと基板間距離は55mmに固定した。雰囲気はヘリウムガス6.7×10<sup>-4</sup>Paとした。さらに、ターゲットは直径10mm×高さ7mmの純粋なカーボンターゲットを用いた。

【0029】まず、Co、Niの単体金属触媒フィラメントを用いてのカーボンナノチューブ製造について説明する。

【0030】ヘリウムガス6.7×10<sup>-4</sup>Pa、ブルーム空間温度600℃～1000℃、エネルギー密度2.7J/cm<sup>2</sup>でレーザーアブレーションを行なった。アブレーション時間は20秒間である。

【0031】図2に単体金属触媒フィラメントを用いた場合に生成できたカーボンナノチューブを含む複合ナノ構造体の概略図を示す。図中、21はカーボンナノチューブ、22はアモルファス状のカーボンである。

【0032】SEM観察の結果、Co、Niの単体金属触媒から生成されたナノチューブは何十本のチューブが束となり絡んでいた。ナノチューブ径については、抵抗加熱出力を高めてブルーム空間温度を1000℃まで上げるにつれ、約1nmから約数nmまで制御できた。また、収量も同様にブルーム空間温度が高いほど大きくなることが見出された。

【0033】比較例として、単体金属触媒入りのカーボ

ンターゲットを用いる従来のレーザーアブレーション法によるナノチューブ製造の実験を行なった。レーザーアブレーション条件は前記した本発明の条件と同様であった。この結果、Co、Ni金属触媒を用いたナノチューブは収量が本発明より3割程度少なく、生成温度を上げてもチューブ径は約1nmのままであった。それに対して本発明は、抵抗加熱機構により最大数nmまで制御できたので、チューブ径制御性が向上でき制御範囲が広がられたことになる。

10 【0034】（実施例2）次に2種類の金属触媒フィラメント（Fe-Ni、Co-Ni、Fe-Co）を用いてのカーボンナノチューブ製造について説明する。

【0035】実施例1と同様な条件の下でレーザーアブレーションを行なった。アブレーション時間は20秒間である。この条件の下でレーザーアブレーションを行なった結果では、Fe-Ni、Co-Niフィラメントによりナノチューブが比較的によく生成し、単体金属触媒の時と同様に何十本のチューブが束となり絡んでいた。チューブ径はFe-Ni、Co-Niがそれぞれ最大1.5nm、2nmと見積られ、収率も実施例1より1割程度増加した。

【0036】また、実施例1で記載した比較例の方法で合金触媒入りのターゲットを用いてナノチューブの製造を試してみた。収率は上記比較例よりも1割程度増加したが、ターゲットからの合金触媒超微粒子の生成率が不安定のためか、ナノチューブ径は分布範囲が広く望みのチューブ径だけを得ることができなかった。例えばCo-Ni触媒の1000℃で得たナノチューブ径分布範囲は0.7nm～1.5nmとなっていた。一方、本発明においては、Co-Niフィラメントを用いて1000℃でアブレーションした結果、チューブ径が約2nmのナノチューブが主に得られ、チューブ径分布範囲が狭くなった。

【0037】（実施例3）以下に加熱抵抗体付き坩堝式レーザーアブレーション法を用いてのカーボンナノチューブ製造について説明する。

【0038】金属触媒を入れた坩堝をカーボンターゲットの斜め上に設置した状態でアブレーションを行なった。レーザーアブレーション条件については、実施例1と同様にヘリウムガス6.7×10<sup>-4</sup>Pa、エネルギー密度2.7J/cm<sup>2</sup>、アブレーション時間20秒間に設定し、ターゲット-基板間距離を55mmに設定した状態で坩堝を加熱して触媒超微粒子を生成させた。

【0039】例えばCo-Ni触媒の場合、坩堝中の温度が上がるほどナノチューブ径が約1nmから数nmへと増加し、また収率も実施例2と同程度であった。

【0040】

【発明の効果】本発明はレーザーアブレーションと抵抗加熱による金属触媒の浮遊を同時に行なうカーボンナノチューブの製造方法であるが、特に抵抗加熱機構の加熱

具合により金属触媒の蒸発状況を制御できる故にカーボンナノチューブ径の制御、収量の増加が可能である。さらに、金属触媒の種類を変えることによりカーボンナノチューブ径の制御、カーボンナノチューブの収量が向上できる。また、金属触媒入りのカーボンターゲットを用いてナノチューブを製造する過程に比べると、比較的低い生成温度で収量の向上、チューブ径の制御範囲の拡大が可能なので、低コスト化にも有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】抵抗加熱による触媒加熱機構を有したカーボンナノチューブ製造装置の一例を示す概略図である。

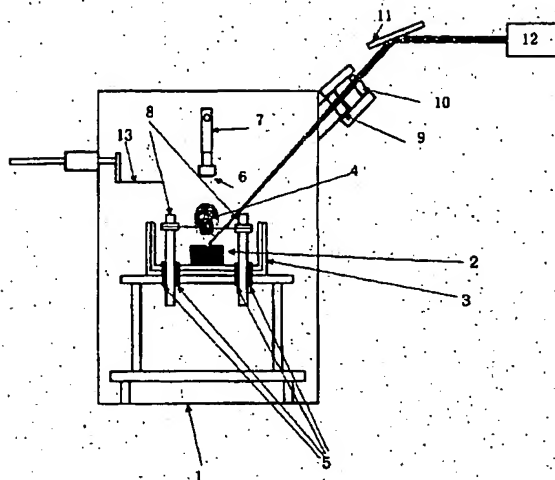
【図2】実施例1で得られたカーボンナノチューブの概略図である。

【符号の説明】

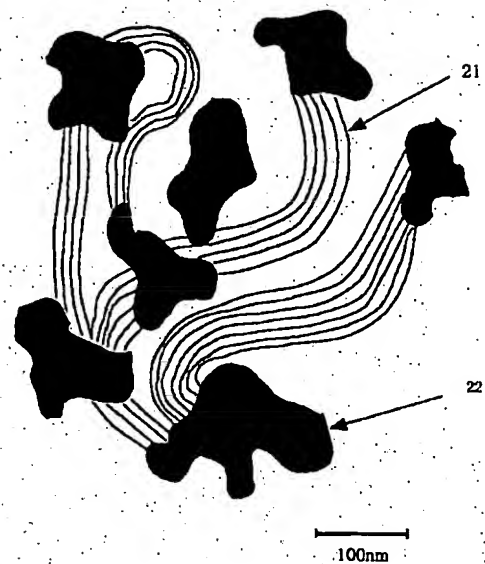
1 反応容器

- 2 カーボンターゲット
- 3 三重構造下部輻射板
- 4 加熱抵抗体フィラメント
- 5 電気的絶縁体
- 6 基体
- 7 基体ホルダー
- 8 電極棒
- 9 石英窓
- 10 集光レンズ
- 11 ミラー
- 12 YAGレーザー
- 13 シャッター
- 21 カーボンナノチューブ
- 22 アモルファス状のカーボン

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 岩崎 達哉  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

Fターム(参考) 4G046 CB01 CB08 CC06 CC08  
4G054 AA09 AB07 DA03  
4G069 AA08 AA12 BB02A BB02B  
BC66B BC67B BC68B CB81  
CD10 DA08 EA01X EA01Y  
FA01 FB31 FB58 FC06